

# FIRST ANNOUNCEMENT

*March 15<sup>th</sup> - 17<sup>th</sup> 2017*

*JAHORINA, REPUBLIC OF SRPSKA*

*BOSNIA AND HERZEGOVINA*

## V INTERNATIONAL CONGRESS “ENGINEERING, ENVIRONMENT AND MATERIALS IN PROCESSING INDUSTRY”



### UNDER AUSPICES OF



MINISTRY OF SCIENCE AND  
TECHNOLOGY REPUBLIC OF  
SRPSKA



ACADEMY OF SCIENCE AND ART  
REPUBLIC OF SRPSKA

DOI:10.7251/EEMSR15011236N

UDK:620.193:546.56

Naučni rad

## ANALIZA MORFOLOGIJE BAKARNE POVRŠINE U TOKU KOROZIONIH PROCESA

Jelena Nakomčić<sup>1</sup>, Đendi Vaštag<sup>2</sup>, Abdul Shaban<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet privredna akademija u Novom sadu, Farmaceutski fakultet Novi Sad, Trg Mladenaca 5,

<sup>2</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Trg D. Obradovića 3

<sup>3</sup>Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, Magyar tudósok körútja 2, 1117 Budapest, Hungary  
[djendji.vastag@dh.uns.ac.rs](mailto:djendji.vastag@dh.uns.ac.rs)

### Izvod

Primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i energetske disperzivnog spektrometra (EDX) analizirane su morfološke promene i kvantitativni sastav bakarne površine pri koroziji bakra u kiselom sulfatnom rastvoru, u odsustvu i prisustvu odabranih korozivnih inhibitora. Ispitivanja su rađena u prisutvu tri korozivna inhibitora: 5-(5'-metilfurfuriliden-2')-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (MFDT), 2-tiono-5-(4'-etoksibenziliden)-4-oksotetrahidro-1,3-tiazol (TEBOT) i 5-(4'-dimetilaminobenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (DABDT). Iz rezultata SEM/EDX analize se vidi da pod dejstvom svih rastvora dolazi do morfoloških promena bakarne površine. Analiza morfologije i mikrostrukture bakarne površine ukazuje da u inhibitorским rastvorima u poređenju sa korozivnom sredinom, dolazi do smanjenja korozivnih oštećenja na metalnoj površini. Najefikasnija korozivna zaštita registrovana je u prisustvu DABDT, a najslabija pri dejstvu MFDT.

**Ključne riječi:** korozija bakra, derivat tiazola, SEM/EDX

### Uvod

Zaštita materijala od korozije spada u vrlo aktuelnu problematiku današnjice. Industrija najveću pažnju, kad je reč o zaštiti materijala, posvećuje metalima. Smanjenje stepena degradacije metala u velikom broju slučajeva uspešno se vrši primenom korozivnih inhibitora. Bakar i njegove legure spadaju u važne konstrukcione materijale, koji raspoložu dobrim

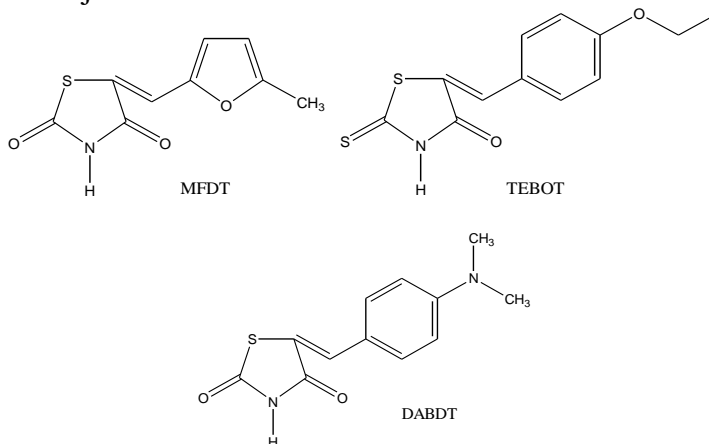
korozionim osobinama izuzev u prisustvu oksidacionih sredstava, kompleksirajućih agenasa ili pri niskim pH vrednostima korozione sredine. Zaštita bakra od korozije najčešće se vrši primenom inhibitora. Antonijević sa saradnicima u okviru dva revijalna rada sumira jedinjenja koja ispoljavaju dobru inhibitorsku efiksanost u odnosu na koroziju bakra u različitim sredinama. Iz prikazanih rezultata jasno se vidi da su to pretežno jedinjenja koja u svom molekulu sadrže aromatično jezgro, atom azota, sumpora i/ili kiseonika [1, 2]. Konkretno kao potencijalni inhibitori korozije bakra pretežno su proučavani derivati triazola i tiazola[3], kao i organska jedinjenja koja poseduju -SH grupu, derivati imidazola, tiouree, azola itd [1]. Pri tome treba naglasiti da dobru inhibitorsku efikasnost u kiseloj sredini zadržava samo limitirani broj jedinjenja u koje spadaju i derivati tiazola [4,5].

U novijoj naučnoj literaturi sve više se uočava trend da se prilikom proučavanja korozionih procesa u različitim agresivnim sredinama bez i u prisustvu inhibitora korozije, prate morfološke i mikrostrukturne promene do kojih dolazi na površini metala [6-10]. Morfološke osobine površine metala kao i njegov hemijski sastav nakon dejstva korozione sredine pružaju dodatne važne informacije koje mogu ukazivati na potencijalni mehanizam degradacije metala odnosno na mehanizam dejstva primenjenog inhibitora.

U ovom radu analizirane su morfološke i mikrostrukturne promene nastale na bakarnoj površini usled dejstva korozione sredine ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvora  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=3$ ) bez i u prisustvu odabranih inhibitora na bazi tiazola.

## Eksperimentalni dio

Ispitivanja morfologije i mikrostrukture bakarne površine rađena su u korozionom rastvoru bez i u prisustvu odabranih derivata tiazola kao inhibitora korozije bakra.



*Slika 1. Strukture ispitivanih inhibitora*

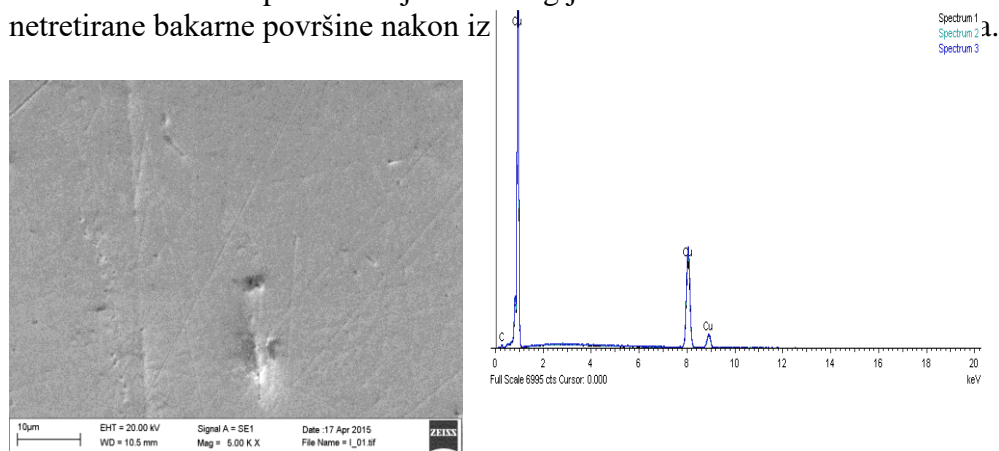
Molekulske strukture ispitivanih inhibitora korozije, 5-(5'-metilfurfuriliden-2')-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (MFDT), 2-tiono-5-(4'-etoksibenziliden)-4-oksotetrahidro-1,3-tiazol (TEBOT) i 5-(4'-dimetilaminobenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (DABDT), prikazane su na Slici 1.

Za praćenje morfoloških i mikrostrukturnih promena bakarne površine u toku korozionih procesa korišćen je skenirajući elektronski mikroskop ZEISS EVO40 XVP spregnut sa energetske disperzivnim spektrometrom. Merenja su rađena na bakarnim pločicama (99,99%) dimenzija 1,0 cm x 1,0 cm x 0,2 cm pri uvećanju od 5000. Priprema površine uzoraka vršena je poliranjem brusnim papirom (SiC) do finoće 2000, nakon toga dijamantskom suspenzijom (0,25  $\mu\text{m}$ ). SEM/EDX snimanja rađena su nakon 24 sata izlaganja bakarne pločine dejstvu vazduha, korozionim rastvoru (0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvora  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=3) bez i u prisustvu  $1 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  inhibitora na sobnoj temperaturi ( $25 \pm 2$  °C).

## Rezultati i diskusija

U ovom radu su primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i energetske disperzivnog spektrometra (EDX) analizirane morfološke i mikrostrukturne promene nastale na bakarnoj površini usled dejstva korozione sredine (0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvora  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=3) bez i u prisustvu odabranih inhibitora na bazi tiazola pri koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . Kao model za upoređivanje služila je morfologija netretirane bakarne površine, odnosno površina bakra na vazduhu.

Na Slici 2 prikazana je morfologija i rezultati EDX mikroanalize netretirane bakarne površine nakon iz



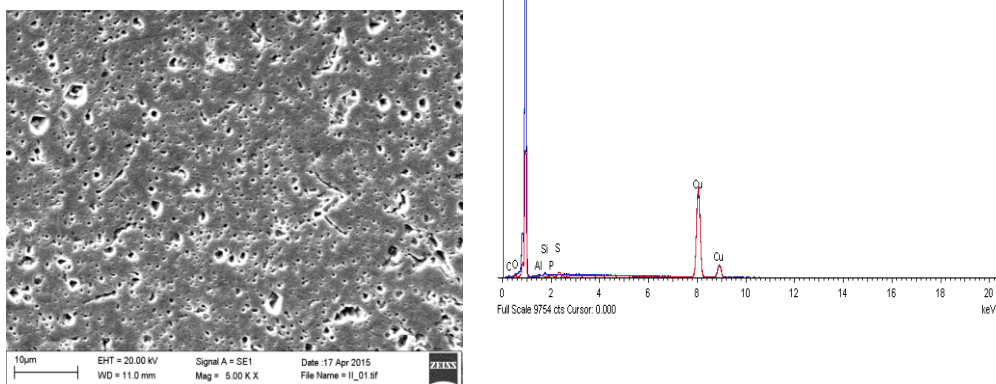
*Slika 2. Morfologija bakarne površine i EDX spektar površine bakra na vazduhu*

Prosečan kvantitativni hemijski sastav površine bakarne pločice dobijen

EDX analizom nakon dejstva vazduha, korozione sredine i odabranih inhibitora prikazan je u Tabeli 1.

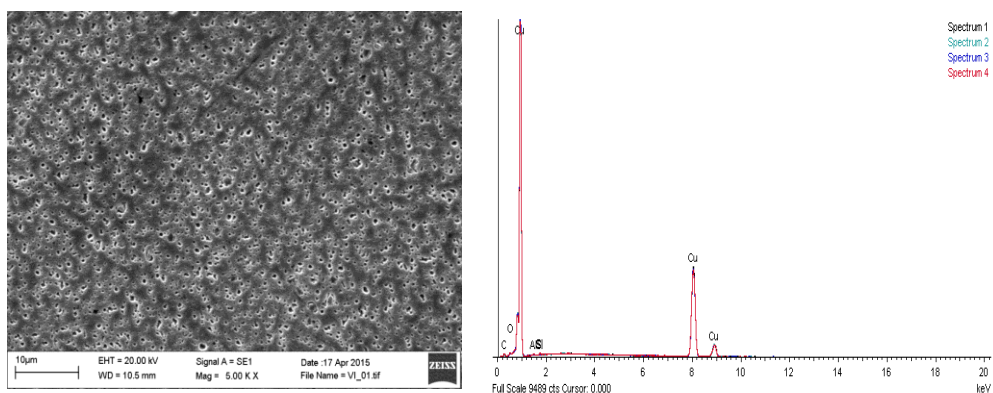
Kao što se na osnovu Slike 2 može videti, nakon izlaganja uzorka dejstvu vazduha tokom 24 sata pri sobnoj temperaturi do korozije bakra ne dolazi. Površina bakarne pločice je glatka, može se uočiti prisustvo ogrebotina zaostalih nakon poliranja, ali ne i prisustvo korozionih oštećenja i produkata. Odsustvo kiseonika, sumpora i drugih atoma koji mogu poticati od produkata korozije u rezultatima EDX analize (Tabela 1) potvrđuju da bakar ne podleže koroziji na vazduhu pri datim uslovima.

Slika 3 prikazuje morfologiju bakarne površine i EDX spektar nakon 24 sata dejstva korozione sredine,  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=3$ . Sa Slike 3 je dobro uočljivo da je nakon 24 sata dejstva korozione sredine površina bakra nagrižena, uz prisustvo velikog broja korozionih oštećenja različitih dimenzija. Za razliku od površine koja je bila izložena dejstvu vazduha na površini bakarne pločice pod dejstvom korozione sredine registruje se i prisustvo određene količine kiseonika i sumpora (Tabela 1) što predstavlja znak prisustva korozionih produkata na



*Slika 3. Morfologija bakarne površine i EDX spektar nakon dejstva korozione sredine*

Morfologija i EDX spektar bakarne površine nakon 24 sata dejstva kiselog  $0,1 \text{ moldm}^{-3}$  rastvora  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u koji je dodat inhibitor MFDT u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$  su prikazane na Slici 4.

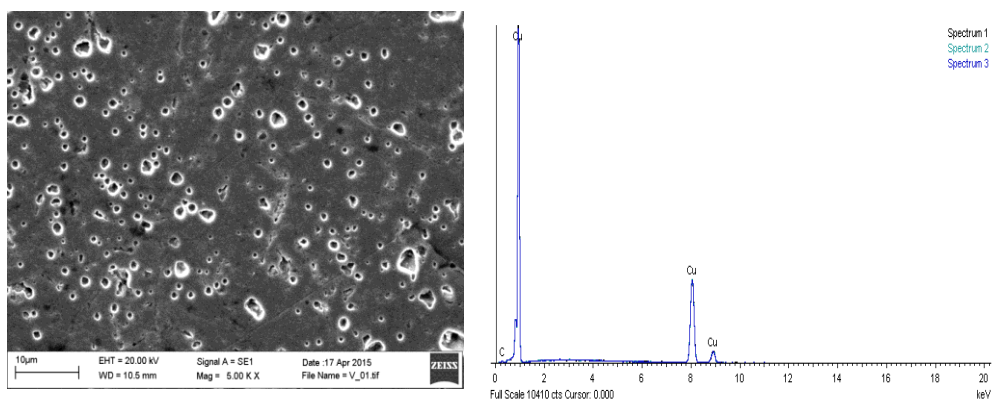


Slika 4. Morfologija i EDX spektar površine bakra u prisustvu MFDT

Morfologija bakarne površine (Slika 4) nakon dejstva MFDT ukazuje da je u prisustvu ovog inhibitora cela površina bakra nagrižena, mada su koroziona oštećenja po dimenzijama znatno manja nego u korozionoj sredini. U EDX spektru se takođe mogu uočiti signali koji ukazuju na prisustvo kiseonika kao i kod korozione sredine. Međutim podaci prikazani u Tabeli 1 potvrđuju da MFDT ipak pruža zaštitu bakru od korozije. Naime, nakon dejstva MFDT registrovana je znatno manja količina oksida ( $\sim 0,67\%$ ) nego u korozionoj sredini ( $1,69\%$ ), a sa druge strane prisustvo sumpora nije registrovano u pri kvantitativnoj analizi (Tabela 1) što može predstavljati znak da se rastvaranje bakra u datim uslovima odigrava samo do bakar(I)-oksida i ne nastavlja se dalje, kao u korozionoj sredini, uz formiranje sulfata bakra.

Dejstvo inhibitora TEBOT na morfologiju i sastav površine bakarne pločice prikazan je na Slici 5. Sa Slike 5 se vidi da je površina bakra manje oštećena u odnosu na površinu koja je bila izložena dejstvu korozione sredine. EDX spektar kao i podaci u Tabeli 1 potvrđuju prisustvo kiseonika na površini ali u manjim količinama nego u korozionoj sredini. Maseni udeo kiseonika je čak za  $38\%$  manji nego pri dejstvu korozione sredine, što znači da TEBOT u datim uslovima štiti bakar od korozije.

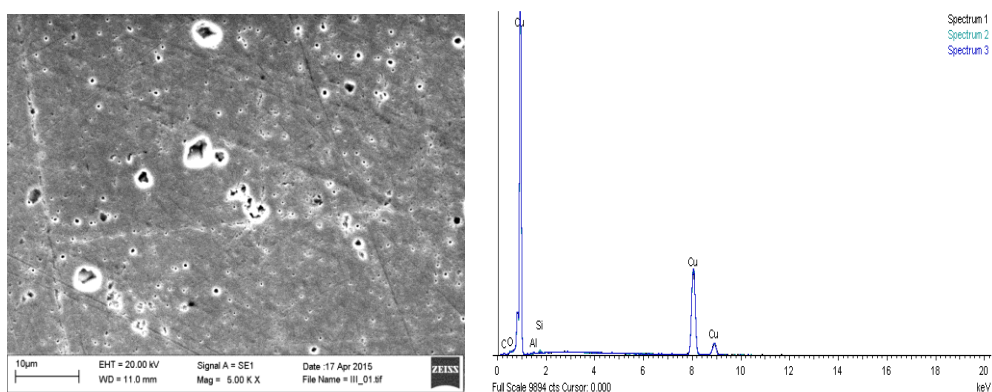




Slika 5. Morfologija i EDX spektar površine bakra u prisustvu TEBOT

Kao i u slučaju derivata MFDT, EDX analizom nisu detektovani signali koji potiču od pojedinih atoma inhibitorskog molekula (tiazola). Prisustvo molekula inhibitora na bakarnoj površini nije zabeleženo uz pretpostavku da je formirani inhibitorski film jako tanak usled čega ga snop elektrona probija pa nije moguće detektovati signal.

Morfologija i EDX spektar površine bakarne pločice nakon 24 sata tretiranja rastvorom inhibitora DABDT prikazana je na Slici 6. Na Slici 6 se u poređenju sa prethodno prikazanim morfologijama bakarne površine može uočiti homogenija površina, uz znatno smanjen broj korozionih oštećenja.



Slika 6. Morfologija i EDX spektar površine bakra u prisustvu DABDT

Izostanak pika koji potiče od kiseonika u EDX spektru nakon dejstva DABDT (Slika 6 i Tabela 1) ukazuje da produkti korozije, tačnije oksidi bakra, nisu prisutni na analiziranoj površini, što predstavlja indicaciju da inhibitor DABDT pruža bakru pri datim uslovima dobru zaštitu od korozije. Ni u slučaju DABDT nije detektovano prisustvo inhibitorskog filma na ispitivanoj površini.

Tabela 1. Kvantitativni sastav površine bakarne pločice nakon dejstva različitih sredina

	Maseni udeo (%)					
	C	O	Al	Si	S	Cu
Vazduh	3,10	-	-	-	-	96,90
Koroz. sred.	3,01	1,69		0,40	0,93	94,42
MFDТ	4,01	0,67	0,31	0,23	-	95,44
TEBOT	3,34	0,64	0,30	0,73	-	95,90
DABDT	3,00	-	-	-	-	96,99

## Zaključak

U ovom radu su na osnovu rezultata skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i energetske disperzivnih spektara analizirane promene morfologije i kvantitativnog hemijskog sastav bakarne površine pri koroziji u kiselom rastvoru sulfata u odsustvu i prisustvu korozionih inhibitora: MFDТ, TEBOT i DABDT. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da svi primenjeni rastvori dovode i do hemijskih i do morfoloških promena na površini bakara. U prisustvu ispitivanih inhibitora registrovana je homogenija morfologija bakarne površine, sa manjim brojem korozionih oštećenja u odnosu na korozionu sredinu. Kvantitativni hemijski sastava bakarne površine ukazuju da u prisustvu inhibitora dolazi do izdvajanja manje količine korozionih produkata nego u agresivnoj sredini, što predstavlja znak da ispitivana jedinjenja štite bakar od korozije pri datim uslovima. Najefikasnija koroziona zaštita registrovana je u prisustvu DABDT, a najslabija kod MFDТ inhibitora.

## Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta OI-172013.

## Literatura

- [1] Antonijević, M.M. Petrović, M.B. (2008). Copper corrosion inhibitors. A review. *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 1-28.
- [2] Petrović Mihajlović, M.B. Antonijević, M.M. (2015). Copper corrosion inhibitors. Period 2008-2014. A review. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(2), 1027-1053.
- [3] Vaštag, Đ. Nakomčić, J. (2016). Derivati tiazola i triazola kao inhibitori korozije metala II. *Zaštita materijala*, 57 (2), 213-224.
- [4] Nakomčić, J. Vastag, Gy. Shaban, A. Nyikos L. (2015). Effect of thiazole derivatives on copper corrosion in acidic sulphate solution.



*International Journal of Electrochemical Science*, 10, 5365 – 5381.

- [5] Vastag, Gy. Nakomčić, J. Shaban A. (2016). Thermodynamic properties of 5-(4'-isopropylbenzylidene)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole as a corrosion inhibitor for copper in acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 8229-8244.
- [6] Hu, L. Zhang, S. Li, W. Hou B. (2010). Electrochemical and thermodynamic investigation of diniconazole and triadimefon as corrosion inhibitors for copper in synthetic seawater. *Corrosion Science*, 52(9), 2891-2896.
- [7] Tao, Z. He, W. Wang, S. Zhou, G. (2013). Electrochemical study of cyproconazole as novel corrosion inhibitor for copper in acidic solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(50), 17891-17899.
- [8] Vaštag, Đ. Nakomčić, J. Apostolov, S. Matijević, B. Shaban A. (2015). Inhibicija korozije bakra primenom derivata tiazola. *Zaštita materijala*, 56 (4) 429 – 434.
- [9] Tasic, Z. Z. Antonijevic M. M. (2016). Copper corrosion behaviour in acidic sulphate media in the presence of 5-methyl-1H-benzotriazole and 5-chloro-1H-benzotriazole. *Chemical Papers*, 70 (5), 620-634.
- [10] Radovanovic M. B. Antonijevic M. M. (2017). Protection of copper surface in acidic chloride solution by non-toxic thiadiazole derivative. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 31 (4), 369-387.